

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-197713

(43)Date of publication of application : 07.10.1985

(51)Int.Cl.

C08F279/02

C08K 3/22

C08L 51/04

(21)Application number : 59-008436

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1984

(72)Inventor : KAWASHIMA KOZO  
KITAGAWA YOZO  
NAKAYAMA SHUICHI  
MORIKAWA TAKAO

## (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition excellent in impact resistance, rigidity and moldability and capable of providing a molding having a matted surface, a prepared by adding a univalent to trivalent metal compound to a specified, rubber-modified aromatic thermoplastic resin composition.

CONSTITUTION: A rubber-modified aromatic vinyl thermoplastic resin composition is obtained by copolymerizing 0.3W3wt% ethylenically unsaturated carboxylic acid (e.g., acrylic acid) with 54.7W90wt% vinyl aromatic compound (e.g., styrene), 4.7W40wt% vinyl cyanide compound (e.g., acrylonitrile), and 0W20wt% other copolymerizable compounds (e.g., acrylamide) in the presence of 5W40wt% rubbery polymer (e.g., polybutadiene). This composition is mixed with a univalent to trivalent metal compound (e.g., zinc stearate) in an amount to provide a molar ratio to the ethylenically unsaturated carboxylic acid of 0.1W2.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(J.P.)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-197713

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月7日

C 08 F 279/02  
C 08 K 3/22  
C 08 L 51/04

CAF  
101

6746-4J  
6681-4J  
6746-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭59-8436

⑰ 出 願 昭59(1984)1月23日

⑱ 発 明 者 川 島 幸 蔵 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内  
⑱ 発 明 者 北 川 洋 三 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内  
⑱ 発 明 者 中 山 秀 一 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内  
⑱ 発 明 者 森 川 隆 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内  
⑲ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号  
⑳ 代 理 人 弁理士 山下 穰平

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ゴム状重合体を5-40重量%含有しかつエチレン性不飽和カルボン酸0.3-3重量%を共重合させたゴム変性芳香族ビニル系熱可塑性樹脂組成物に1価、2価あるいは3価の金属化合物の少なくとも1種を該樹脂組成物のエチレン性不飽和カルボン酸に対し0.1-2のモル比で配合することを特徴とする、上記樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明はゴム変性熱可塑性樹脂組成物の機械的性質及び成形加工性を低下させることなく、成形加工品の表面が艶消しされた樹脂組成物にかんする。

ゴム変性熱可塑性樹脂は優れた耐衝撃性、成形性、及び良好な表面光沢を有することから種々の用途に使用されている。しかしながら、使用される用途によっては他の物性を低下させることなく

成形品の表面を艶消しの状態にしたものが望まれる場合がある。

このような艶消しが要求される用途としては自動車の内装部品、事務用及び家庭用電気機器部品などが挙げられる。

従来の成形品の艶消し方法としては、チタン、マグネシウム、カルシウム等の酸化物や炭酸塩をゴム強化樹脂に添加する方法がよく知られているが、この方法では樹脂の機械的性質、とくに衝撃強度を大きく低下させる難点があり、また艶消しにはなるが成形品表面の艶が均一に消えないという欠点がある。

また、ゴム強化樹脂にゴム質弾性体を添加することにより艶を消す方法もよく知られているが、この方法では樹脂の機械的性質、とくに硬度、剛性を低下させる。また、成形品の表面上に異物状のものが現われ成形品の商品価値を著しく損う。

さらに、架橋性モノマーを用いて三次元化した樹脂成分を添加する方法も知られているが、成形品表面に光沢むらを生じ、また成形性を低下させ

る等の欠点を有していた。

本発明者らは、上述の従来知られていた技術上の問題点である耐衝撃性、剛性、成形性等の低下、光沢むらの発生等の欠点を改良した艶消しゴム強化熱可塑性樹脂を開発することを目的として鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達したものである。

本発明に従ってゴム状重合体を5-40重量%含有しかつエチレン性不飽和カルボン酸0.3~3重量%を共重合させたゴム変性芳香族ビニル系熱可塑性樹脂組成物に1価、2価あるいは3価の金属化合物の少なくとも1種を該樹脂組成物のエチレン性不飽和カルボン酸に対し0.1~2のモル比で配合することを特徴とする、上記樹脂組成物が提供される。

本発明においてゴム変性芳香族ビニル系熱可塑性樹脂組成物の構成成分である樹脂組成物としては、ゴム状重合体(a)の存在下もしくは非存在下に、ビニル芳香族化合物(b)、ビニルシアン化合物(c)、エチレン性不飽和カルボン酸(d)及び必要に応じてこれらと共重合可能な化合物(e)からなる単量体混

上混合して使用することができる。又、ジエン系ゴム状重合体と非ジエン系ゴム状重合体を混合して使用することもできる。

ビニル芳香族化合物(b)としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ビニルナフタレンなどがあげられるが、好ましい単量体はスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンである。

ビニルシアン化合物(c)としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが例示される。

エチレン系不飽和カルボン酸(d)としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが例示されるが、好ましい単量体はアクリル酸、メタクリル酸である。

上記単量体と共重合可能な化合物(e)、例えばアミド基を有するビニル化合物、 $N$ -メタロール化

合物(f)を重合してなる共重合体を含有するものである。

ゴム状重合体(a)としては、ジエン系ゴム状重合体および非ジエン系ゴム状重合体を使用できる。ジエン系ゴム状重合体としては、ポリブタジエン、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体(BBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、ポリイソプレン、ポリクロロプレンなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は乳化重合、溶液重合などによりつくられ、又、スズ又はリチウム等によりカップリングされたポリブタジエン、ポリイソプレン、BBR、更にスチレン-ブタジエンブロック共重合体等も使用することができる。これらのゴム状重合体は単独または2種以上を混合して使用することができる。

一方、非ジエン系ゴム状重合体としては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、塩素化ポリエチレン、アクリル系ゴム状重合体などが挙げられる。これらの非ジエン系ゴム状重合体は、単独又は2種以

上混合して使用することができる。又、ジエン系多官能性単量体などを使用することができる。

アミド基を有する化合物あるいは $N$ -メタロール化合物としては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、 $N$ -メタロールアクリルアミドなどがある。エチレン系不飽和カルボン酸エステル化合物としては、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート及びエチレン系不飽和カルボン酸とヒドロキシアルキルのエステルなどがあり、アルキルアクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート等である。アルキルメタクリレートとしては例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート等である。エチレン系不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルとしては例えば $\beta$ -ヒドロキシエチルアクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート等である。多官能性単量体としてはジビニルベンゼンなどがある。

本発明において上記樹脂組成物にかんする好ましい実施態様を次にあげる。

(1) ゴム状重合体(a)の存在下にビニル芳香族化合物(b)、ビニルシアン化合物(c)、エチレン性不飽和カルボン酸(d)および必要に応じてこれらと共重合可能な化合物(e)からなる単量体混合物(f)を重合してなるグラフト共重合体(A)からなる組成物；

(2) ビニル芳香族化合物(b)、ビニルシアン化合物(c)、エチレン性不飽和カルボン酸(d)および必要に応じてこれらと共重合可能な化合物(e)からなる単量体混合物(f)を重合してなる共重合体(A)とゴム変性熱可塑性樹脂(B)からなる組成物、又は上記(A)、(B)およびビニル芳香族系(共)重合体(C)からなる組成物；

(3) 上記(A)を必須成分とし、これと(A')、(B)および(C)の少なくとも1種とからなる組成物；

(4) 上記(A')を必須成分とし、これを(A)および(B)の少なくとも1種とからなる組成物；  
これらの組成物のうち、更に好ましいものは(2)、(3)、(4)であり、特に好ましいものは(2)である。

前記グラフト共重合体(A)もしくは共重合体(A')はゴム状重合体(a)の存在下又は非存在下に前

記単量体混合物(f)を乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合又はこれらを組合せた重合方法などにより得られるものである。

重合系のpHを調節するために、エチレン性不飽和カルボン酸を塩基により中和し、重合後低酸によってカルボン酸に戻す方法も可能である。

また上記実施形態におけるゴム変性熱可塑性樹脂(B)としては、例えばアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体及びさらにこれらにメチルメタクリレートを含む共重合体(耐熱ABS樹脂)、アクリロニトリル-エチレン- $\alpha$ -モノオレフィン-スチレン共重合体(AES樹脂)、アクリロニトリル-ブチルアクリレート-スチレン共重合体(ABA樹脂)、メチルメタアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS樹脂)、ゴム変性ポリスチレン(HIPS樹脂)、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂あるいはAES樹脂との混合樹脂、ABS樹脂に塩化ビニル樹脂を複合させた難燃性樹

脂、及びABS樹脂に難燃剤を配合した難燃ABS樹脂などがあげられる。ゴム変性熱可塑性樹脂の中ではビニル芳香族単量体及びビニルシアン化合物単量体を含むものが特に好ましい。

ビニル芳香族系(共)重合体(C)としては、前記ビニル芳香族化合物(b)単独の重合体、又は該ビニル芳香族化合物(b)とビニルシアン化合物(c)および前記共重合可能な化合物(e)から選ばれた少なくとも1種との共重合体があげられる。

本発明に従って、上記樹脂組成物に1価、2価又は3価の金属化合物の少なくとも1種を添加することにより、成形品の表面のすぐれた艶消し効果が得られまた表面外観が良好でフローマークなどを生じない成形品が得られる。

これらの金属化合物は周期律表の第I、第II、第III、第IV、第V族の金属の1価ないし3価の金属イオンを生成する化合物であり、たとえばこれらの金属の水酸化物、酸化物、塩、アルコラートなどが挙げられる。それらの金属イオンとしては、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、

$Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ などが例示される。

上記金属化合物は組成物中のエチレン性不飽和カルボン酸に対する金属化合物のモル比が0.1~2、好ましくは0.2~1.5の範囲で配合される。

金属化合物のモル比0.1未満では艶消し効果が十分ではなく、また2.0をこえると耐衝撃性が低下し好しくない。

前記、金属化合物として1価の金属の水酸化物、金属塩、アルコラートを用いた場合には艶消し効果に優れている。

また、2価、3価の金属化合物としては酸化物、水酸化物、アルコラートを用いる場合、艶消し効果にすぐれ、かつ成形品の表面外観も良好である。

水酸化物、酸化物、金属塩、アルコラートについて具体的化合物を以下に示す。

$Zn(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $KOH$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ba(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_2$ 、 $NaOH$ 、 $Ba(OH)_2$ 、 $Hg(OH)_2$ などの水酸化物； $ZnO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$ 、 $SnO$ 、 $FeO$ 、 $Na_2O$ 、 $BaO$ 、 $MgO$ などの酸化物； $ZnCl_2$ 、

$Zn(C_2H_3O_2)_2$ ,  $ZnSO_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $KCl$ ,  $KC_2H_3O_2$ ,  $K_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $Ca(C_2H_3O_2)_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $SnCl_2$ ,  $SnSO_4$ ,  $FeCl_2$ ,  $Fe(C_2H_3O_2)_2$ ,  $FeSO_4$ ,  $NaCl$ ,  $NaC_2H_3O_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $BaCl_2$ ,  $Ba(C_2H_3O_2)_2$ ,  $BaSO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $Mg(C_2H_3O_2)_2$ ,  $MgSO_4$ , ステアリン酸亜鉛, ステアリン酸セリウム, ステアリン酸バリウム, ステアリン酸スズ, ジブチルスズジラウレート, ジブチルスズジステアレートなどの金属塩; ナトリウムメチラート, ナトリウムエチラート, ナトリウムフェノラートなどのアルコラートがある。

好ましくは  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $SnO$ ,  $PbO$ ,  $Na_2O$ ,  $BaO$ ,  $MgO$  などの酸化物である。

樹脂組成物中に金属化合物を含有させる方法としては、特に制限するものではないが、一般には金属化合物を直接樹脂に添加する方法、又金属化合物と樹脂とをあらかじめ混合し金属化合物の含有率の高い樹脂組成物をつくり、これと樹脂とを混合する方法などがある。金属化合物の種類によっては、樹脂組成物の製造にさいし重合前に重合性

成分のエチレン性不飽和カルボン酸と金属化合物を反応させる方法も可能である。

本発明において組成物中のゴム質重合体(a)の含有量は5~40重量%であり、好ましくは5~30重量%である。

また該組成物中のエチレン性不飽和カルボン酸の含有量は0.3~3重量%であり、好ましくは0.3~2重量%更に好ましくは0.3~1重量%未満、特に好ましくは0.8~0.9重量%である。

また上記組成物中のビニル芳香族化合物(b)の含有量は4.7~90重量%が好ましく、更に好ましくは59.5~90重量%であり、ビニルシアン化合物(c)の含有量は4.7~40重量%が好ましく、更に好ましくは4.5~3.5重量%であり、他の共重合可能な化合物(d)は20重量%以下が好ましく、更に好ましくは0~10重量%である。

ゴム質重合体は耐衝撃性の向上に寄与し、5重量%未満では耐衝撃性のものが得られず、一方40重量%をこえると硬度が低下し、その用途に制限をうけることになる。エチレン系不飽和カル

ボン酸単量体の含有量は、0.3重量%未満では艶消し効果が十分ではなく、また、3.0重量%を超えると成形品の表面に光沢のムラが発生し、不均一な艶消し状態となるため好ましくない。

ビニルシアン化合物の含有量は耐衝撃性、耐薬品性の向上に寄与し、少ないと耐衝撃性、耐薬品性の低下の原因となり好ましくなく、一方多くなると加工性、色調の低下の原因となり好ましくない。

ビニル芳香族化合物の含有量は成形性に寄与し少なくなると成形性が低下し、一方多いとビニルシアン化合物単量体の使用量が少なくなり先に示した好ましくない挙動が生じる。

前記グラフト共重合体(A)としては、該(A)中のゴム質重合体および単量体混合物(i)の成分比(重量%)は5~60/95~40が好ましく、更に好ましくは5~40/95~60である。

また単量体混合物(i)の構成比(合計100重量%)としては、ビニル芳香族化合物(b)/ビニルシアン化合物(c)/エチレン性不飽和カルボン酸(d)/他

の共重合可能な化合物(e)の比が、30~92.68/7~40/0.32~30/0~2.5が好ましく、更に好ましくは45~89.47/10~35/0.53~20/0~1.5である。

また前記共重合体(A)としては、該(A)を構成する単量体混合物(i)の組成比は、ビニル芳香族化合物(b)/ビニルシアン化合物(c)/エチレン性不飽和カルボン酸(d)/他の共重合可能な化合物(e)の比(合計100重量%)が、30~92.68/7~40/0.4~30/0~2.5が好ましく、更に好ましくは45~89.5/10~35/0.5~20/0~1.5である。

上記(A)又は(A)中のエチレン性不飽和カルボン酸の含有量が少なすぎると艶消し効果が充分得られず、また多すぎるとゴム変性熱可塑性樹脂との混合性が低下する。

また上記共重合体(A), (A)のメチルエチルケトン(MEK)可溶分の極限粘度[η](MEK 30℃)は0.3~0.8 dl/gが好ましく、0.3 dl/g未満では艶消し効果が充分でなく、また0.8 dl/gをこえると成形品の艶消し状態が不均一となり好まし

くない。

本発明においては金属化合物を配合した樹脂組成物に更に他の樹脂例えばポリフェニレンオキシド、フッ化ビニリデン系樹脂、ナイロン、ポリアセタール等をブレンドすることができ、これらは耐消し効果を有するが、特に上記ビニル芳香族系(共)重合体及びゴム変性熱可塑性樹脂との組成物が優れた特性を有するものである。

すなわち、本発明による樹脂組成物は、その高い衝撃強度、剛性を保持して、成形品表面の光沢むらを発生させることなく良好な耐消し効果を得ることができ、自動車用内部部品及び内装材や家庭用及び事業用電気機器部品等に使用され得る。

また、本発明による樹脂組成物は射出成形のみならず、押出成形、真空成形等においても良好な耐消し成形品を提供するものであり、産業上の利用価値は極めて大きい。

次に、実施例及び比較例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、実施例によって制限されるものではない。

第1表

単量体	実施例-1(a)	実施例-1(b)	比較例1	比較例2	比較例3
アクリロニトリル	20	20	20	20	20
スチレン	59	59	59	59	59
メタクリル酸	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
組成物中のゴム含有量(%)	20	20	20	20	20
金属化合物の種類	ZnO	AL(OH) <sub>3</sub>	-	ZnO	ZnO
金属化合物のモル比(対不飽和カルボン酸)	0.6	0.6	-	0.05	2.5
衝撃値(1)( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ )	23	25	29	27	13
表面光沢(2)(%)	10	13	40	36	7
表面外観(3)	○	○	△	△	○

5.

#### 実施例1

ポリブタジエンラテックス JSR #0700 を20部(固形分58%)、水250部、オレイン酸カリウム10部の混合液にピロリン酸ソーダ0.2部、アヤストローズ0.2部、硫酸第一鉄0.004部、クメンヒドロペルオキシド0.4部を加える。

これに第1表に示した各単量体(合計80部)とトリアシルメルカプタン0.3部の混合物を反応器へ窒素気流下で撹拌して滴下した。なお、エチレン性不飽和カルボン酸は苛性カリで中和して添加した。滴下時間は2時間で重合温度は60℃であった。この結果得られた樹脂ラテックスを硫酸で凝固し、同時にカルボン酸塩をカルボン酸に戻した。得られたカルボン酸を含有した樹脂を乾燥後ペレット化して、射出成形に供した。評価結果を第1表に示した。

第1表より、本発明の樹脂組成物は良好な耐衝撃性、耐消し性及び成形品の外観を示すことがわかる。

(1) 衝撃性 : ASTM (D256-54T)ノッチ付きアイゾット 23℃

(2) 表面光沢 : 東芝機械(株)10オンス射出成形機(18-125A)を用い、成形温度240℃、射出速度D-5で成形品(150×170mm、厚さ3mm)を成形して、スガ試験機(株)製デジタル変角光沢計UGV-4Dを用い、入射角60°での反射光の測定を行った。

(3) 表面外観 : 8オンス射出成形機を用いて150mm×150mm厚さ30mmの成形品を成形して、その表面外観を目視評価した。○は表面の光沢ムラがなく均一、△は表面にやや光沢ムラ及び荒れを意味し、×は表面の光沢ムラ及び荒れが著しいことを表す。

#### 実施例2

- 共重合体の製造方法 -

撹拌機つき反応器に脱イオン水300部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部を加え、第2表に示した単量体の1/3を加えた。十分に乳化させた後に、反応器を加熱して65℃に通した。

ときに、過硫酸カリウムを0.1部添加した。このときから1時間、2時間後に第2表の単量体の1/3及び過硫酸カリウムを0.05部をそれぞれ加えて合計3時間重合した。この結果得られた樹脂ラテックスを凝固して、カルボン酸を含有した共重合体(f)、(g)、(h)、(i)を作製した。

第2表の共重合体を第3表に示すように種々のゴム強化樹脂に混合して、ペレット化し、射出成形して評価した。第3表に記載した各樹脂はそれぞれ次の通りである。

ABB樹脂-1: ポリブタジエンゴム20部, スチレン54部, アクリロニトリル26部からなるABB樹脂

ABB樹脂-2: ポリブタジエンゴム15部, スチレン10部,  $\alpha$ -メチルスチレン50部, アクリロニトリル25部からなるABB樹脂

AEB樹脂: EPT(日本イーピーラバー社製 JEREP-24)30部, スチレン50部, アクリロニトリル20部からなるAEB樹脂

AAS樹脂: n-ブチルアクリレート重合体25

部, スチレン50部, アクリロニトリル25部からなるAAS樹脂

AB樹脂: ライタック 120PC(三井東圧化学(株)製)

ポリカーボネート樹脂; ノバレックス 7022(三菱化成(株)製)

作製した組成物を評価した方法は実施例1で述べた方法と同じである。

第3表からわかるように、エチレン系不飽和カルボン酸を0.3~3.0重量%含有させ、金属化合物を不飽和カルボン酸に対し、モル比で0.1~2添加させた各ゴム強化熱可塑性樹脂は成形品の表面の光沢が低下し、かつ表面の光沢ムラがなく、均一に艶消しされる。一方、金属化合物の添加量が少ない場合には十分な艶消し効果が得られず、また、過剰の場合には耐衝撃強度の低下が著しく、実用には適さない。

第2表

	共重合体 (f)	共重合体 (g)	共重合体 (h)	共重合体 (i)
単量体(部)				
スチレン	67	60	45	67
$\alpha$ -メチルスチレン	-	-	30	-
アクリロニトリル	23	20	15	23
メタクリル酸	10	10	-	-
アクリル酸	-	10	10	-
イタコン酸	-	-	-	10
[ $\eta$ ]30℃MEK	0.4	0.58	0.50	0.65

## 実施例3

第2表の共重合体(f)を次の自己消火性樹脂に混合して射出成形して評価した。

自己消火性樹脂(1);

ポリブタジエンゴム25部, スチレン55部, アクリロニトリル20部からなるABB樹脂40部と塩化ビニル樹脂60部とを混合。

自己消火性樹脂(2);

ポリブタジエンゴム20部, スチレン57部, アクリロニトリル23部からなるABB樹脂76部, 難燃剤(テトラプロモビスフェノールA)21部及び三酸化アンチモン4部を混合。

第 3 表

	実施例 - 2											比較例				
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	4	5	6	7	8
樹脂配合部 (重量部)																
ABB 樹脂 - 1	67	96	96	96	-	-	-	-	45	-	67	96	-	-	-	67
ABB 樹脂 - 2	-	-	-	-	92	-	-	80	-	-	-	-	92	92	-	-
AEB 樹脂	-	-	-	-	-	92	-	-	-	25	-	-	-	-	25	-
AAS 樹脂	-	-	-	-	-	-	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A B 樹脂	29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29	-	-	-	-	29
ポリカーボネート樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	47	61	-	-	-	-	61	-
共重合体 (i)	-	-	-	-	-	8	-	22	-	-	-	-	-	-	-	-
共重合体 (ii)	-	4	4	4	-	-	8	-	-	14	-	4	-	-	14	-
共重合体 (i)	4	-	-	-	8	-	-	-	8	-	-	-	8	8	-	-
共重合体 (ii)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	4
組成物中のエチレン系 不飽和カルボン酸量(%)	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.2	1.8	0.8	2.8	0.4	0.8	0.8	0.8	2.8	0.4
組成物中のゴム含有量(%)	13.4	19.2	19.2	19.2	13.8	27.6	23.5	12	9	7.5	13.4	19.2	13.8	13.8	7.5	13.4
金属化合物の種類	ZnO	ZnO	NaOH	Al(OH) <sub>3</sub>	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	Al(OH) <sub>3</sub>	ZnO	-	ZnO	ZnO	Al(OH) <sub>3</sub>	NaOH
金属化合物モル比 (対不飽和カルボン酸)	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.3	0.7	0.15	2.0	-	0.05	2.5	2.5	2.5
衝撃値 kg·cm/cm	32	37	38	38	20	42	10	18	42	27	25	39	22	12	14	14
表面光沢(%)	13	12	15	14	12	14	12	12	14	11	8	43	40	8	8	10
表面外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○

配合量及び評価結果を第 4 表に示した。

第 4 表

	実施例 - 3				比較例	比較例	比較例
	a	b	c	d	9	10	11
樹脂配合 (重量部)							
自己消火性樹脂(1)	92				92	92	
自己消火性樹脂(2)		92	92	75			92
共重合体 (i)	8	8	8	25	8	8	8
組成物中のエチレン系 不飽和カルボン酸量(%)	0.8	0.8	0.8	2.5	0.8	0.8	0.8
組成中のゴム含有量(%)	9	13.5	13.5	11.25	9	9	13.5
金属化合物の種類	ZnO	ZnO	ZnO	Al(OH) <sub>3</sub>	-	ZnO	ZnO
金属化合物のモル比	0.7	0.7	1.5	0.3	-	0.05	2.5
衝撃値 (kg·cm/cm)	9	10	9	7	11	11	6
表面光沢(%)	13	13	9	10	29	28	8
表面外観	○	○	○	○	△	△	○

第 4 表からわかるように、自己消火性樹脂においても実施例 - 1 及び 2 で述べた同じ効果が得られる。

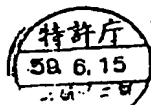


## 手続補正書

昭和59年 6月15日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示  
特開昭59-8438号
2. 発明の名称  
熱可塑性樹脂組成物
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
名称 (417) 日本合成ゴム株式会社
4. 代理人  
住所 東京都港区虎ノ門五丁目13番1号虎ノ門40ビル  
氏名 (6538) 弁理士 山下 裕
5. 補正の対象  
明細書の発明の詳細な説明の欄



## 第 5 表

	実施例 - 4
単 量 体	
アクリロニトリル	20
ステレン	59
メタクリル酸	0.8
組成物中のゴム含有量(%)	20
金属化合物の種類	ZnO ステアリン酸-Mg*
金属化合物のモル比 (対不飽和カルボン酸)	ZnO 0.8 ステアリン酸-Mg* 0.25
結 果	
衝撃値(1)(kg/cm/cm)	22
表面光沢(2) (倍)	9
表面外観(3)	0

\* ステアリン酸マグネシウム

## 6. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄を以下の通り補正する。

1) 明細書の第24頁の下から第1行の「…同じ効果が得られる。」の次に以下の記載を挿入する。

## 「実施例 - 4

第5表に示した金属化合物を使用した以外は実施例 - 1と同様の方法で行なった。

第5表により本発明の樹脂組成物は耐衝撃性、熱消し性成形品の外観についてともに優れた性質を示していることがわかる。

## 実施例 - 5

第6表に示した金属化合物を使用した以外は実施例 - 2と同様の方法で行なった。

第6表に評価結果を示した。第6表より本発明の樹脂組成物は各種の樹脂に対して、耐衝撃性、熱消し性および成形品の外観についてともに優れていることがわかる。

## 2) 第 6 図

	L	M	N	O	P
樹脂配合部(重量部)					
ABB 樹脂 - 1	67	96	—	—	—
AEB 樹脂	—	—	92	—	25
AAE 樹脂	—	—	—	94	—
AB 樹脂	29	—	—	—	—
ポリカーボネート樹脂	—	—	—	—	61
共重合体 (i)	—	—	8	—	—
“ (ii)	—	4	—	6	14
“ (iii)	4	—	—	—	—
“ (iv)	—	—	—	—	—
組成物中のエチレン系不飽和 カルボン酸量〔%〕	0.4	0.8	0.8	1.2	2.8
組成物中のゴム含有量〔%〕	13.4	19.2	27.6	23.5	7.5
金属化合物種	ZnO ステアリン酸-Mg*	NaOH ステアリン酸-Mg*	ZnO ステアリン酸-Ca**	ZnO ステアリン酸-Zn***	Al(OH) <sub>3</sub> ステアリン酸-Mg*
金属化合物モル比(対不飽和 カルボン酸)	ZnO 1.0 ステアリン酸-Mg*0.1	NaOH 0.7 ステアリン酸-Mg*0.2	ZnO 0.7 ステアリン酸-Ca**0.15	ZnO 0.8 ステアリン酸-Zn***0.3	Al(OH) <sub>3</sub> 0.15 ステアリン酸-Mg*0.5
衝撃値(kg・cm/cm)	30	35	40	9	24
表面光沢 (角)	12	12	11	10	9
表面外観	○	○	○	○	○

\* ステアリン酸マグネシウム

\*\* ステアリン酸カルシウム

\*\*\* ステアリン酸亜鉛

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**